

Année 1964

N° d'ordre : 123

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE GÉNIE CHIMIQUE

PAR

Simone BRUNIE

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Etude structurale des composés

$V_5 Se_8$, $V_5 S_8$ et $Ti_5 Se_8$

Soutenue le 4 Novembre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. Ch. EYRAUD Président

S. TEICHNER ...	} Examineurs
E.-F. BERTAUT ..	
M. CHEVRETON..	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE GÉNIE CHIMIQUE

PAR

Simone BRUNIE

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Etude structurale des composés

$V_5 Se_8$, $V_5 S_8$ et $Ti_5 Se_8$

Soutenue le 4 Novembre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. Ch. EYRAUD	Président
S. TEICHNER ...	} Examinateurs
E.-F. BERTAUT ..	
M. CHEVRETON..	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique

Professeurs (suite)

GRANDMONTAGNE
BOUTILLIER
LAFOUCRIERE
DREUX
TEICHNER
PAVANS DE CECCATTY
MERLIN
DUFAY Maurice
LUBET
PHILBERT
COHEN-ADAD
DAVID Louis
CHANEL
MAURY
DEPRAZ
GAUTHIER Jean
GAUME

Physique
Minéralogie
Physique nucléaire théorique
Chimie organique
Chimie industrielle
Zoologie
Chimie analytique
Physique de l'atmosphère
Physiologie
Physique nucléaire
Chimie
Géologie générale
Psychophysiologie
Méthodes mathématiques de la PH
Physique nucléaire
Chimie
Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON
LAFORGUE
LEGAY
UZAN
CHENEVOY
GINET
ASCH
MICHEL Pierre
DUCET
Mle MAITROT
MM. GEVIN
PONASSE
d'INCAN
LEFEBVRE
PERNET
CHERY
BERGEON
Mle GAUTHERON

Mathématiques
Physique
Zoologie expérimentale S. P. C. N.
Physique S. P. C. N.
Géologie appliquée
Zoologie
Physique
Minéralogie
Biologie végétale
Physique
Géologie générale
Mathématiques
Physique
Mathématiques
Mathématiques
Physique
Physique C. S. U.
Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON
MM. MARTEL
MATHIEU
ERBEIA
DESCOTES
PICARD Philippe
LEMOIGNE
DEMARCO

Physique générale
Mécanique
Mécanique des Fluides
Physique
Chimie organique
Mathématiques
Botanique
Géologie générale

Maîtres de Conférences (suite)

LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mlle CALAIS	Mathématiques

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller Administratif

M. BURNET

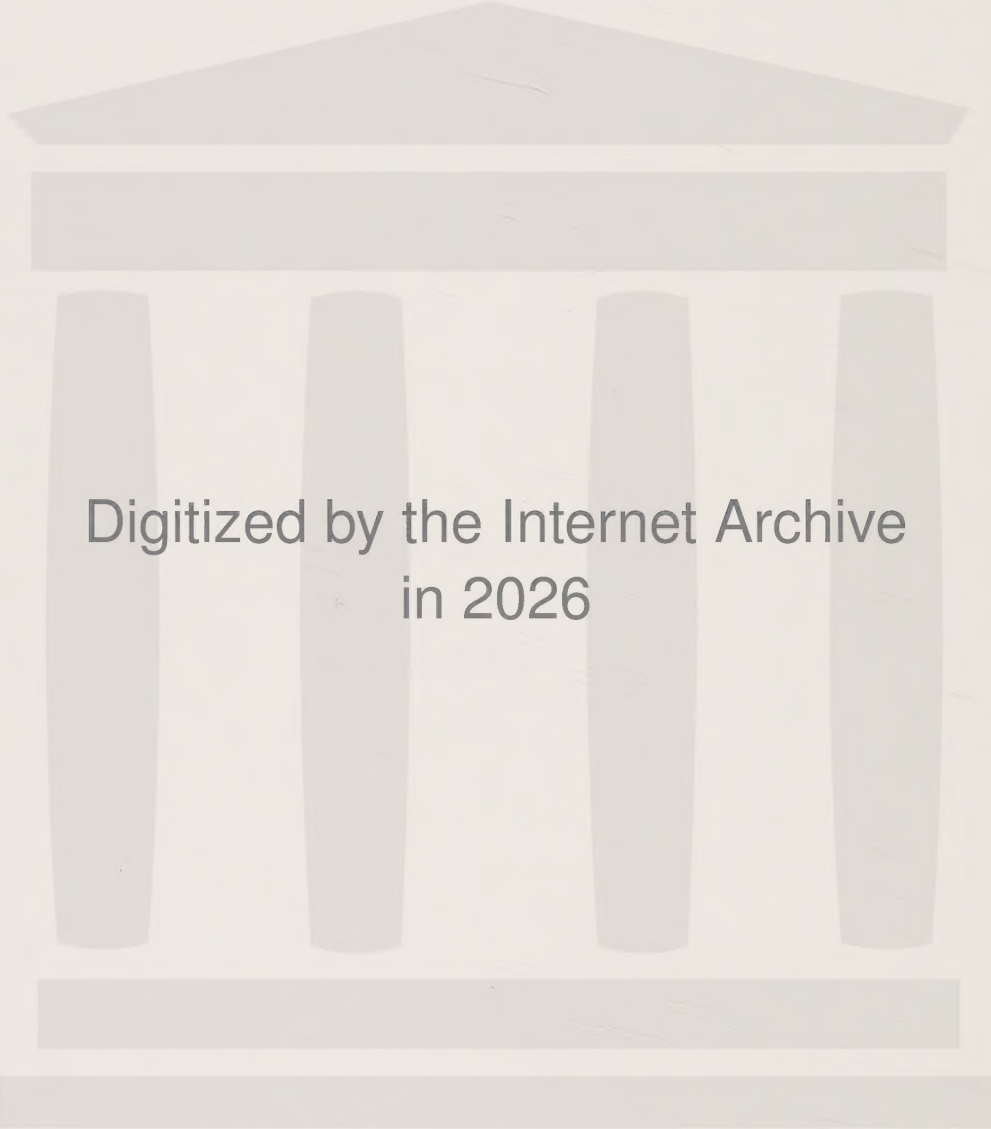
Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A mes Parents

A Jean-Claude

A mes enfants



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554209_0013

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Génie Chimique que dirige Monsieur C. EYRAUD, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon et Directeur du Département de Mécanique à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Que Monsieur C. EYRAUD me permette de lui exprimer ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son service et pour avoir bien voulu accepter la présidence de mon jury.

Monsieur M. CHEVRETON a assumé la direction de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir guidé mes recherches avec compétence et avec une attention constante.

Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, m'a fait l'honneur de participer au jury de ma thèse ; je lui en exprime ma vive reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur S. TEICHNER pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de faire partie de mon jury.

Puissent enfin tous mes camarades de laboratoire trouver ici l'expression de ma sincère amitié.

INTRODUCTION

Les solides réels présentent tous à des degrés divers certains défauts par rapport aux modèles idéalisés de la cristallo-graphie géométrique. Ainsi, dans un composé solide, une formule chimique simple ne traduit qu'approximativement la réalité et, si les méthodes d'investigation sont assez précises, on observe toujours des écarts par rapport à la composition stoechiométrique rigoureuse.

Ces différences de composition sont infimes chez un grand nombre de corps qui demeurent sensiblement des "composés définis". Mais la cristallographie abonde en solides typiquement "non stoechiométriques" qui, non seulement ne peuvent être représentés par des formules traduisant des rapports stoechiométriques simples, mais encore manifestent des variations de composition dans des limites étendues, bien que leurs propriétés physiques et chimiques ne subissent aucune discontinuité. La diffraction des rayons X permet alors, dans chaque cas, de définir une "phase", domaine homogène à l'intérieur duquel les variations de composition entraînent une variation continue des paramètres de la maille cristalline, sans que l'édifice soit fondamentalement perturbé.

Dans d'autres domaines de composition, l'homogénéité est impossible à obtenir et sur les diagrammes de diffraction se juxtaposent les raies distinctes de 2 phases présentant en général des compositions limites.

Ces phases non stoechiométriques, telles que nous venons de les définir s'observent en particulier dans une classe extrêmement riche de composés, constituée par les sulfures, sélénures et tellures de métaux de transition de la première famille (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). La plupart de ces "chalcogénures" possèdent une structure qui s'apparente au type NiAs (B8). Dans l'arséniure de nickel, les atomes d'arsenic forment un empilement hexagonal compact ; les atomes de nickel plus petits occupent les sites octaédriques. Chez les chalcogénures des métaux de transition, l'empilement compact des anions est sensiblement conservé et les fluctuations de composition correspondent alors à une occupation plus ou moins complète des sites octaédriques par les cations.

Si l'on se réfère au modèle B8 idéal, on est alors amené à définir des "lacunes", sites octaédriques inoccupés. L'importance de ces lacunes a été mise en évidence pour la première fois par BERTAUT (1) à propos de l'étude de la pyrrhotine dont la formule Fe_7S_8 peut s'écrire $\text{Fe}_7\text{S}_8 \square$, le symbole $\square$ désignant une lacune de fer. Au-dessus de 300°C , les lacunes se distribuent au hasard parmi tous les sites octaédriques formés par l'empilement des ions soufre. Au-dessous de 300°C , au contraire, ces lacunes s'ordonnent : il y a surstructure.

De cette étude découlent deux conséquences essentielles : D'une part, l'importance de l'énergie de stabilisation calculée par BERTAUT laisse prévoir qu'à température ordinaire les lacunes s'ordonnent dans les composés ioniques lacunaires ; d'autre part, des propriétés physiques importantes accompagnent cet ordre, comme en témoigne l'apparition du ferrimagnétisme dans la pyrrhotine, au-dessous de 300°C .

Si l'on considère, entre autres, le problème complexe des interactions magnétiques, problème qui, même dans la pyrrhotine, n'est pas encore complètement résolu (2), on conçoit l'importance de l'étude cristallographique détaillée de ces composés dont les cations sont généralement porteurs de dipôles magnétiques permanents.

La distribution des lacunes est à l'origine de la complexité des structures observées : ces "surstructures lacunaires" entraînent elles-mêmes en général un abaissement de la symétrie (3) (4).

Pour étudier et décrire tous ces composés, il est alors commode de se référer à des schémas simples. Dans le type NiAs les cations occupent tous les sites octaédriques ; ils n'en occupent que la moitié dans le type $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Entre ces deux modèles extrêmes, on peut en général, pour un système donné de composés binaires, mettre en évidence plusieurs "phases". L'application de la définition précédente d'une phase n'est d'ailleurs pas toujours facile. Nous verrons comment telle phase décrite dans la littérature se résoud en plusieurs lorsque les moyens d'investigation se perfectionnant, plusieurs types de structures apparaissent gréffés sur la pseudo-maille primitivement décelée.

Il est commode de désigner chaque phase par le composé type qui la caractérise. Ainsi, parmi les sélénures de chrome, Cr_3Se_4 (3) (4) (5) (6) possède un ordre lacunaire original et sa structure détaillée a été complètement élucidée. Ce composé caractérise une phase présentant à température ordinaire un large domaine homogène. Dans les limites de ce domaine, les écarts de compositions s'expliquent facilement par la création, dans les plans (001) lacunaires, de nouvelles lacunes ou au contraire le remplissage de certaines d'entre elles sans que l'ordre de base soit détruit.

Depuis l'étude de la pyrrhotine, de nombreux travaux, portant en particulier sur les chalcogénures des métaux de transition, sont venus confirmer l'hypothèse de BERTAUT.

Sans décrire en détail chacune des phases à structure lacunaire ordonnée déjà connues, il nous paraît opportun de les classer en fonction du type d'ordre lacunaire qui les caractérise. Dans cette perspective, nous faisons abstraction des déplacements des atomes, généralement faibles, par rapport aux modèles idéaux, ainsi que des déformations éventuelles orthorhombiques, monocliniques ou tricliniques qui s'expliquent par l'abaissement de la symétrie des interactions électrostatiques.

Principaux types connus d'ordres lacunaires greffés sur la structure B8

Une représentation commode de la structure NiAs est celle qui rend compte de l'alternance le long de l'axe sénaire de plans compacts d'anions et de plans de cations. Dans les composés lacunaires, la charpente des anions, volumineux, est conservée.

Outre leur filiation à partir du type NiAs, les types d'ordres que nous décrivons ici présentent un caractère commun remarquable : l'alternance le long de l'axe $\vec{c}$ de la pseudo-maille B8, abstraction faite des plans compacts d'anions, de plans régulièrement occupés par les cations et de plans lacunaires en cations. Cette disposition se trouve d'ailleurs tout à fait compatible avec la tendance des lacunes à s'éloigner au maximum les unes des autres.

Dans notre classification, il nous suffit alors de considérer, d'une part la distribution relative des atomes métalliques et des lacunes dans chaque plan lacunaire, d'autre part la façon

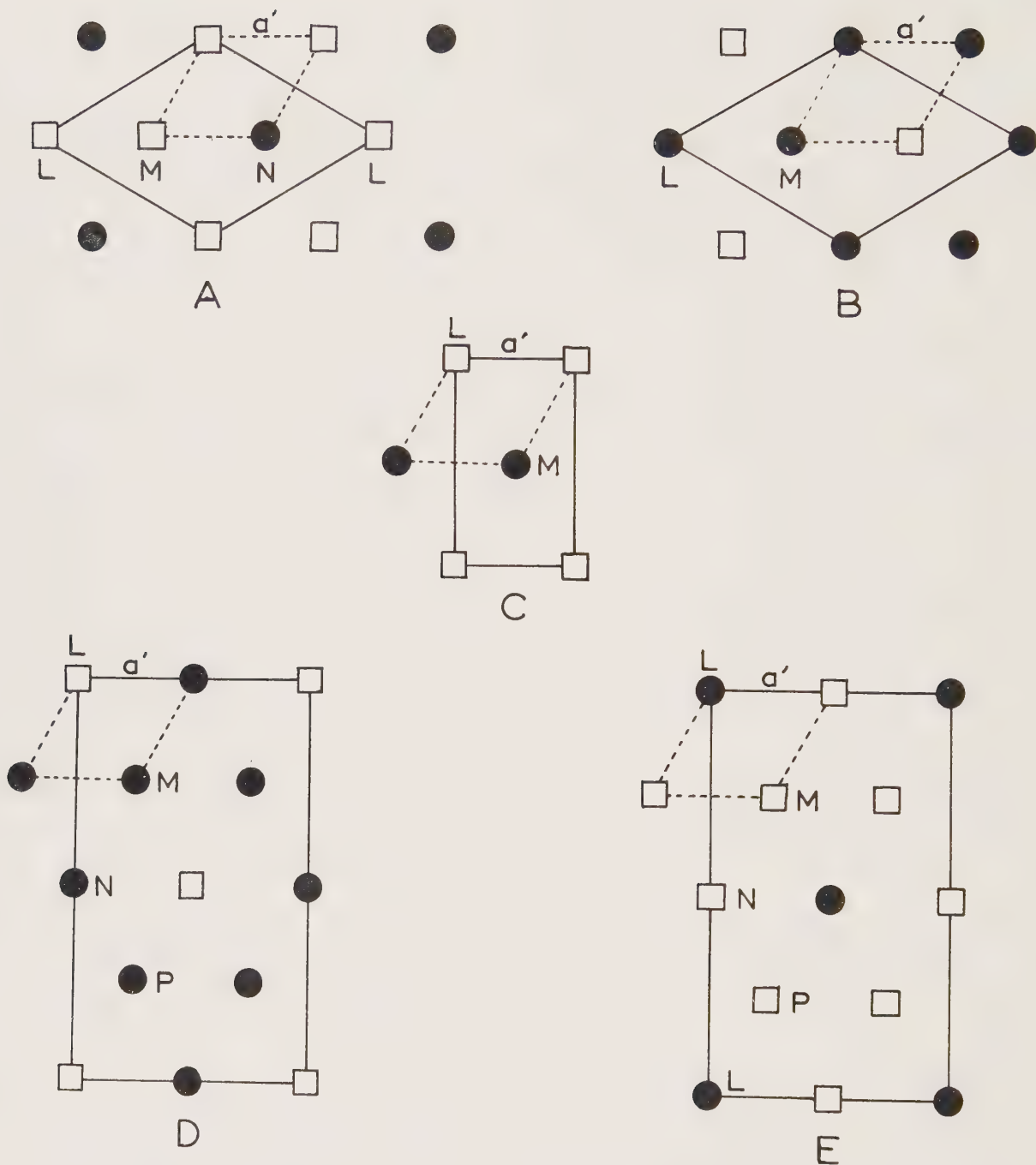


Fig. 1 - Maille plane d'un plan (ool) lacunaire dans les composés types : M_2X_3 (A) ; M_5X_6 (B) ; M_3X_4 (C) ; M_7X_8 (D) ; M_5X_8 (E) en pointillé, base de la pseudo-maille B8.

dont ces plans lacunaires se disposent les uns par rapport aux autres dans leur succession le long de l'axe $\vec{c}$. Ce mode de succession conditionne le long de l'axe $\vec{c}$ la périodicité vraie qui est ainsi un multiple entier du paramètre c' de la maille B8 dans laquelle deux plans de cations successifs sont distants de $\frac{c'}{2}$ *

1°) Structure M_2X_3

Pour la composition type M_2X_3 , les plans (001) lacunaires contiennent en moyenne 1 atome de métal pour deux lacunes. La répartition observée est celle de la figure 1A ; la maille plane vraie a pour paramètre $a = a'\sqrt{3}$.

Les composés qui relèvent de ce schéma sont Cr_2S_3 (7) et Cr_2Se_3 (3) rhomboédriques, Cr_2S_3 (7) et Cr_2Te_3 (3) trigonaux.

a) Type 2 c'

Dans la variété trigonale de Cr_2S_3 , comme dans Cr_2Te_3 , on passe d'un plan lacunaire au suivant selon $\vec{c}$ par le décalage d'origine LMLM ..., ce qui détermine la périodicité $2 c'$ et permet en même temps la symétrie trigonale.

b) Type 3 c'

Au contraire une alternance des plans lacunaires avec un décalage d'origine LMNLMN ... détermine une périodicité $3 c'$ et permet la symétrie rhomboédrique observée dans la variété rhomboédrique de Cr_2S_3 et dans Cr_2Se_3 .

2°) Structure M_3X_4

A cette composition, on trouve en moyenne dans les plans lacunaires, un atome M pour une lacune, la disposition étant celle du schéma 1C. On connaît de nombreux exemples de cette structure ;

* Dans tout ce qui suit, on désigne par a' et c' les paramètres de la pseudo-maille B8, hexagonale.

l'ordre des lacunes s'accompagne toujours ici d'une déformation monoclinique et d'une périodicité $2c'$ (décalage LMLM... de l'origine des plans lacunaires). La maille plane d'un plan lacunaire, sensiblement orthohexagonale, a pour paramètres $a \sim a'\sqrt{3}$; $b \sim a'$.

a) Les composés binaires connus sont :

V_3S_4 (42), Cr_3S_4 (7), Ti_3Se_4 (3), V_3Se_4 (3), Cr_3Se_4 (3), Fe_3Se_4 (8), Co_3Se_4 (10), Ni_3Se_4 (11)(12), Ti_3Te_4 (3), V_3Te_4 (9), Cr_3Te_4 (3).

On retrouve la même structure dans Ni_3Sn_4 (13).

b) Composés ternaires

La même structure se retrouve dans $NiCr_2S_4$ (7). Elle a été observée récemment dans de nombreux composés MM'_2X_4 , avec $X = Se, Te$ et $M (M') = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$.

Des travaux en cours révèlent cette structure dans de nombreux autres sulfures (14) sélénures et tellures (15) ternaires MM'_2X_4 .

3°) Structures M_5X_6

Le seul représentant connu de cette structure est Cr_5S_6 , trigonal, de type $2c'$, mis en évidence par JELLINEK (7).

Le décalage d'origine des plans lacunaires (fig. 1B) est du type LMLM On peut rapprocher la structure de ce composé de celle des composés M_2X_3 , par intervention dans les plans lacunaires, des atomes métalliques et des lacunes.

4°) Structure M_7X_8

Dans les composés M_7X_8 , les plans lacunaires contiennent 3 atomes de métal pour 2 lacunes, en moyenne, la disposition étant celle de la figure 1D.

Dans notre terminologie, la pyrrhotine est un composé "4.c'" ; plus généralement, les exemples connus mettent en évidence 3 types d'ordre :

a) Type 2 c'

Le décalage d'origine LNLN... des plans lacunaires est celui de Cr_7Se_8 et Cr_7Te_8 monocliniques étudiés par CHEVRETON et BERTAUT (3) (4) (16).

b) Type 3 c'

La variété hexagonale de Fe_7Se_8 (17) obtenue par OKASAKI à haute température présente le mode de décalage LMP-LMP... qui détermine la périodicité 3 c'.

c) Type 4 c'

Le décalage LMPLMP... se trouve non seulement dans la pyrrhotine Fe_7S_8 (1) mais encore dans la variété triclinique de Fe_7Se_8 (17) obtenue à basse température.

5°) En plus des structures précédentes, bien élucidées, et sans parler des ordres lacunaires décrits dans des composés très différents comme des oxydes spinelles [(18) à (20)] d'autres types d'ordres, plus ou moins hypothétiques, ont été avancés parmi les chalcogénures des métaux de transition.

Ainsi JELLINEK (7) parle d'un ordre partiel des lacunes dans Cr_7S_8 où seule paraît certaine l'alternance plan plein - plan lacunaire en chrome.

La structure lacunaire ordonnée suggérée (3) pour $\text{Cr}_{1-x}\text{Se} = \text{Cr}_{23}\text{Se}_{24}$ reste hypothétique, faute de données expérimentales suffisantes (les raies de surstructure sont ici très faibles en raison du petit nombre de lacunes).

De même la structure du composé Cr_5Te_8 récemment préparé (3) n'a pu être solidement établie. Le modèle suggéré se range facilement dans notre classification : la répartition dans les plans (001) lacunaires (1 Cr pour 3 □ en moyenne) se déduirait simplement du modèle M_7X_8 par interversion dans ces plans des atomes métalliques et des lacunes.

Compte tenu des nombreuses analogies observées pour certaines compositions, on peut se demander si ce même schéma peut s'appliquer à d'autres composés M_5X_8 .

C'est dans cet esprit que nous avons entrepris à l'occasion d'une étude plus générale des systèmes MX ($M = \text{Ti, V}$; $X = \text{Se, S, Te}$) un examen particulier de composés V_5Se_8 , V_5S_8 et Ti_5Se_8 dont nous avons pu mener à bien la détermination de la structure.

Le plan de notre exposé est le suivant :

Chapitre 1 : Historique des travaux sur les systèmes
V-Se, V-S et Ti-Se

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Chapitre 3 : Résultats

Résumé et conclusion.

Chapitre 1

HISTORIQUE DES TRAVAUX SUR LES SYSTEMES

V-Se, V-S et Ti-Se

I - SYSTEME V - Se

1°) La première étude systématique des séléniures de vanadium est faite en 1939 par HOSCHEK et KLEMM (21). En réduisant V_2O_3 par l'hydrogène sélénié vers 800-900°C, ces auteurs obtiennent des composés à forte teneur en sélénium tels que $VSe_{1,97}$ et, par dégradation thermique, des composés à faible teneur en sélénium, jusqu'à $VSe_{0,98}$. Les compositions exactes des produits formés sont déterminées par grillage oxydant.

Trois phases sont mises en évidence :

- Une "phase α " du type NiAs, de composition comprise entre $VSe_{0,98}$ et $VSe_{1,13}$.
- Une "phase β ", à basse symétrie, de structure non élucidée, entre $VSe_{1,25}$ et $VSe_{1,60}$.
- Une "phase γ ", du type $Cd(OH)_2$, entre $VSe_{1,60}$ et $VSe_{1,97}$.

Les mesures de densité montrent que les variations continues de composition sont dues à des défauts d'atomes métalliques dans le réseau NiAs. Les susceptibilités magnétiques présenteraient un maximum marqué au voisinage de V_2Se_3 .

2°) En 1959, TSUBOKAWA (22) étudie les propriétés magnétiques de "VSe" et trouve une température de NEEL antiferromagnétique à 163° K.

3°) En 1962, CHEVRETON et BERTAUT trouvent dans ce système une première structure lacunaire ordonnée : V_3Se_4 (23) (3) isotype de Cr_3Se_4 et dont le domaine homogène est très étendu.

Les paramètres de la maille monoclinique centrée du composé type sont (3) :

$$\begin{aligned} a (\sim a'\sqrt{3}) &= 6,24 \text{ \AA} ; & b (\sim a') &= 3,47 \text{ \AA} \\ c (\sim 2 c') &= 11,95 \text{ \AA} & \text{et } \beta &= 91^\circ 49' \end{aligned}$$

V_3Se_4 fait partie de la "phase β " décrite par HOSCHEK et KLEMM.

4°) A l'issue de notre travail, nous avons eu connaissance d'une publication de RØST et GJERTSEN (24) qui étudient les variations des paramètres de la pseudo-maille B8, ou de la "maille" monoclinique apparentée, rapportée au modèle V_3Se_4 de CHEVRETON et BERTAUT.

De plus, ces auteurs décrivent un composé V_5Se_4 à maille tétragonale centrée, isomorphe de Ti_5Te_4 (25).

Les susceptibilités magnétiques mesurées présentent pour la composition $VSe_{1,60}$, un maximum particulièrement net à 90° K.

Chez les composés riches en vanadium, les températures de NEEL seraient voisines de 300° K.

II - SYSTEME V-S

1°) En 1939, HOSCHEK et KLEMM (21) ainsi que BILTZ et KOCHER (26) mettent en évidence, dans le système V-S, les phases suivantes :

- Une "phase α " de type NiAs et de composition comprise entre $V_{0,98}S$ et $V_{0,86}S$.

- Une "phase β ", à basse symétrie, entre $V_{0,85}S$ et $V_{0,65}S$.

- Une phase VS_2 du type $Cd(OH)_2$.

- De plus, BILTZ et KOCHER préparent VS_4 par synthèse à partir des éléments.

2°) En 1953, GAUDEFROY (27) aurait préparé VS_4 par décomposition thermique de VS_5 à $300^\circ C$; puis en chauffant VS_4 à $400^\circ C$, il aurait obtenu VS_2 qui se décomposerait lui-même à haute température en V_2S_3 .

Mais d'après TUDO et TRIDOT (28), VS_4 se décomposerait par chauffage en V_2S_3 avec passage intermédiaire par V_3S_5 .

3°) En 1956, HAHN et DE LORENT (29) proposent pour V_2S_3 une structure hexagonale (B8) avec une maille :

$$a (= 2 a') = 6,60 \text{ \AA} \quad c (= 4 c') = 22,3 \text{ \AA}$$

mais l'interprétation de leurs diagrammes est contestée par JELLINEK et TENHAEFF (30) qui concluent à une symétrie monoclinique.

4°) En 1959, PEDERSEN met en évidence dans les sous-sulfures, une phase V_5S_4 (31) à maille tétragonale centrée, isotype de V_5Se_4 , et deux phases V_3S (32).

- α - V_3S stable vers $950^\circ C$, la maille tétragonale centrée ayant pour paramètres :

$$a = 9,470 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 4,589 \text{ \AA}$$

- β - V_3S stable au-dessous de $825^\circ C$; les paramètres de la maille tétragonale simple étant :

$$a = 9,381 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 4,663 \text{ \AA}$$

De plus, GRØNVOLD et PEDERSEN, cités par JELLINEK (30) entrevoient une grande complexité au voisinage de la composition VS .

5°) En 1959, TSUBOKAWA (22) montre le caractère anti-ferromagnétique de " VS " dont la température de NEEL se situe vers $1040^\circ K$.

6°) En 1961, BUISINE et TRIDOT (33) signalent un composé V_2S_5 qui serait amorphe.

7°) En 1963, FRANZEN et WESTMAN (34) étudient un monocristal d'une nouvelle phase VS, à laquelle ils attribuent une symétrie orthorhombique.

8°) Tout récemment, JELLINEK (30) a publié une revue des travaux effectués sur les sulfures de vanadium. De plus, les observations de cet auteur laissent entrevoir l'ampleur des problèmes qui se posent encore au sujet de la structure de ces composés.

III - SYSTEME Ti-Se

1°) En 1928, OFTEDAL (35) met en évidence la structure hexagonale de type $\text{Cd}(\text{OH})_2$ d'un composé TiSe_2 ayant pour paramètres :

$$a' = 3,533 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c' = 5,995 \text{ \AA}$$

2°) La première étude systématique des sélénures de titane est due à EHRLICH (36) qui en 1949 confirme les résultats d'OFTE DAL sur TiSe_2 et attribue une structure de type B8 à un composé TiSe .

D'après ces auteurs les paramètres de maille sont :

$$\begin{aligned} & \text{- pour } \text{TiSe}_2 : a' = 3,541 \text{ \AA} \quad , \quad c' = 5,986 \text{ \AA} \\ & \text{- pour } \text{TiSe} : a' = 3,559 \text{ \AA} \quad , \quad c' = 6,220 \text{ \AA} \end{aligned}$$

3°) En 1957, HAHN et NESS (37) décrivent une nouvelle phase " Ti_3Se_2 " de type B8 et attribuent à un composé " TiSe " une maille multiple de B8 et de paramètres :

$$a (\sim 2 a') = 7,149 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c (\sim 2 c') = 11,99 \text{ \AA}$$

4°) En 1958, Mc TAGGART et WADSLEY (38) confirment les résultats de HAHN et NESS en ce qui concerne TiSe et mettent en évidence une nouvelle phase Ti_2Se_3 hexagonale, intermédiaire entre les types B8 et $\text{Cd}(\text{OH})_2$

Les paramètres de maille sont :

$$\text{TiSe}_2 \quad a' = 3,535 \text{ \AA} \quad , \quad c' = 6,004 \text{ \AA}$$

$$\text{Ti}_2\text{Se}_3 \quad a' = 3,595 \text{ \AA} \quad , \quad c' = 5,994 \text{ \AA}$$

$$\text{TiSe} \quad a (\sim 2 a') = 7,15 \text{ \AA} \quad c (\sim 2 c') = 12,00 \text{ \AA}$$

En accord pour les deux premiers de ces composés avec les résultats d'EHRLICH.

5°) En 1961, GRØNVOLD et LANGMHYR (39) distinguent trois phases intermédiaires à l'issue de traitements thermiques effectués à 800°C ou 600°C.

- Une phase $\text{TiSe}_{0,95}$ orthorhombique

$$a = 6,222 \text{ \AA} \quad b = 3,494 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 6,462 \text{ \AA}$$

- Une phase $\text{TiSe}_{1,05}$ hexagonale

$$a = 3,571 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 6,297 \text{ \AA}$$

- Une phase $\text{TiSe}_{1,20} - \text{TiSe}_{2,00}$ pour laquelle la limite riche en titane présente une structure hexagonale qui subit une déformation monoclinique pour des teneurs croissantes en sélénium et redevient hexagonale de $\text{TiSe}_{1,40}$ à $\text{TiSe}_{2,00}$.

Ces auteurs signalent également un composé $\text{TiSe}_{1,60}$ qui, obtenu à 800°C, possède une structure à basse symétrie et qui, chauffé à 960°C, devient hexagonal, la transformation étant irréversible.

BERNUSSET (40) a récemment confirmé ce phénomène.

6°) CHEVRETON et BERTAUT (23) (3) établissent dans le système TiSe , une première surstructure lacunaire avec Ti_3Se_4 , isotype de Cr_3Se_4 comme de V_3Se_4 , les paramètres de la maille monoclinique centrée sont :

$$a = 6,40 \text{ \AA} \quad , \quad b = 3,57 \text{ \AA} \quad , \quad c = 12,04 \text{ \AA} \quad , \quad \beta = 90^\circ 42'$$

Chapitre 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PREPARATION DES COMPOSES

1°) Généralités

Nous préparons les différents composés par synthèse directe à partir des éléments très purs. Nous obtenons ainsi des produits de composition bien déterminée.

Le vanadium ^{*} et le sélénium ^{*} sont en poudre fine, le titane ^{**} en éponge, et le soufre ^{*} en fleur ; ce dernier présente l'inconvénient de coller aux parois des tubes sous l'effet de l'attraction électrostatique. Pour cette raison, nous le faisons fondre avant de l'utiliser.

Le mélange réactionnel (2 g environ) est placé dans un tube de silice. La silice transparente utilisée résiste mieux aux attaques chimiques que la silice bulleuse.

2°) Technique du film de carbone

Néanmoins, même la silice transparente est attaquée à haute température, par le titane et le vanadium en particulier. Les nombreuses contradictions relevées dans la littérature concernant la structure des composés du titane sont dues vraisemblablement à la présence

^{*} produits "MERCK"

^{**} produits "JOHNSON et MATTHEY", spectrographiquement purs.

de produits parasites provenant de l'attaque de l'enceinte réactionnelle.

La protection des tubes de silice s'avère donc indispensable et nous l'avons réalisée par dépôt d'un mince film de carbone sur leur paroi interne. Il suffit pour cela de pyrolyser un peu d'acétone ; on arrive ainsi à déposer des quantités infimes, dont la masse n'excède pas quelques dixièmes de milligramme . Si le dépôt est plus épais, il est moins adhésif et son efficacité peut s'en trouver diminuée. Celle-ci, du reste, semble liée à la température, ce qui permet de penser que le rôle protecteur du film de carbone est dû essentiellement à ses propriétés réductrices.

On chasse l'air du tube de silice par pompage pendant une heure, à l'aide d'une pompe à palettes associée à un piège à anhydride phosphorique ; on évite l'entraînement des produits grâce à un bouchon de laine de silice. Dans le cas du titane, un dépôt de carbone obtenu par combustion d'essence de térébenthine protège également cette silice dispersée.

Enfin, on scelle le tube sous vide, à l'aide d'un chalumeau oxy-acétylénique.

3°) Traitements thermiques

Les traitements thermiques s'effectuent dans un four à résistance à moufle ; un thermo-couple platine - platine rhodié commande le régulateur - programmeur. On fait une montée de température de $25^{\circ}/h$ jusqu'à $800^{\circ}C$. On maintient cette température deux ou trois jours au minimum. On termine par un refroidissement très lent ($12^{\circ}5/h$). Dans certains cas, un refroidissement brutal dans l'air ou dans l'eau glacée permet d'obtenir des structures normalement instables à température ambiante.

A l'issue d'un premier traitement, on obtient un produit homogène par broyage dans un mortier d'agate. La réaction est alors complète en général. Un second traitement parfait l'homogénéité et assure un meilleur état de cristallisation.

Le film de carbone est inattaqué, de même que la laine de silice et l'on obtient ainsi des produits exempts de toute impureté.

II - ANALYSE CHIMIQUE

Par l'analyse chimique, nous vérifions la composition connue à priori. L'emploi de produits purs, la protection des tubes de silice, la précision des pesées, le contrôle de fin de réaction aux rayons X permettent en fait de connaître cette composition avec une bonne précision.

La méthode consiste en un grillage oxydant effectué pendant 8 heures, vers 800°C dans un four à résistance sur 1 dg de produit environ.

Ce procédé s'applique aux sulfures et aux séléniures, les oxydes libérés étant respectivement SO_2 et SeO_2 .

On pèse V_2O_5 ou TiO_2 formés suivant les réactions :



On opère dans des creusets de silice transparente, de 10 mm de hauteur, purgés de leurs gaz d'adsorption par chauffage au rouge.

III - ETUDE AUX RAYONS X

1°) Chambre de GUINIER

Nos méthodes de préparation n'ont pas donné de monocristaux et l'étude aux rayons X porte sur des poudres.

La chambre de GUINIER, utilisée par transmission fournit des raies intenses et très contrastées aux petits angles, et se trouve particulièrement bien adaptée à nos problèmes. L'examen d'un diagramme montre que la réaction est complète ou bien révèle la présence éventuelle d'un excès des réactifs ou encore la formation de composés parasites ; au contraire, l'indexation de toutes les raies établit l'existence d'une seule phase.

De plus, la chambre de GUINIER nous permet d'élucider des structures complexes. Elle permet la mise en évidence des déformations monocliniques peu importantes et des raies de sur-structure très faibles. Enfin, les mesures d'intensités sont relativement aisées.

Le générateur est un tube démontable à foyer fin vertical. Grâce au montage en "O" (41) et à la bonne qualité de la lame de quartz du monochromateur, on isole parfaitement la radiation $K\alpha_1$ du cuivre. On limite le faisceau à une hauteur minimum pour réduire "l'effet parapluie".

Les films "Kodirex" monocouches sont protégés du rayonnement de fluorescence, dû au titane ou au vanadium, par une feuille d'aluminium de 50μ d'épaisseur. On augmente ainsi le contraste raie-fond continu sans augmentation exagérée du temps de pose (de l'ordre de 8 heures).

La chambre de 76 mm de diamètre est rigoureusement étalonnée à l'aide d'une poudre de carbure de tungstène.

Le produit à étudier est broyé avec précaution dans un mortier d'agate et quelques milligrammes sont mis en suspension dans un collodion constitué par une solution à 10 % de "procelloïdine" dans l'acétate d'amyle. Cette suspension est étendue en couche mince sur une plaque de verre. Après séchage, on introduit la pastille ainsi obtenue, dans le porte-échantillon.

2°) Méthode DEBYE-SCHERRER

La détermination précise des paramètres de maille nécessite l'étude des raies aux grands angles θ . Seule la méthode DEBYE-SCHERRER est bien adaptée à ce problème.

Nous utilisons une chambre Philips de 360 mm de circonférence, avec montage asymétrique du film. Le produit, mélangé à une poudre d'aluminium servant d'étalon interne est placé dans une aiguille creuse en verre spécial de 0,3 mm de diamètre.

Pour les échantillons contenant du vanadium, nous utilisons la radiation $K\alpha$ du chrome : l'emploi de cette grande longueur d'onde évite la fluorescence et les raies obtenues, relativement peu nombreuses sont facilement identifiées car elles sont déjà apparues sur les diagrammes en chambre de GUINIER effectués avec $CuK\alpha_1$.

Pour les échantillons contenant du titane, la radiation du chrome est inutilisable car elle donnerait trop de fluorescence ; celle du cuivre donne un grand nombre de raies, difficilement identifiables aux grands θ . On se contente alors de diagrammes en chambre de GUINIER, effectués avec étalon interne d'aluminium.

L'utilisation de la radiation du chrome dans une chambre de grand diamètre allonge considérablement les temps de pose qui peuvent atteindre plusieurs jours. L'intensité du fond continu, anormalement soutenu dans ce cas, peut être attribuée à un phénomène de fluorescence parasite provenant de certains constituants de l'acier inoxydable de la chambre. En interposant entre le film et la chambre un écran mince, non susceptible de fluorescence avec la radiation $K\alpha$ du chrome, on réduit considérablement ce phénomène. Une feuille d'aluminium de 50μ convient parfaitement.

Avec la radiation du chrome ($\lambda K\alpha_1 = 2,28962 \text{ \AA}$) les deux dernières raies de l'aluminium sont les raies 311 à $\theta_{\text{théorique}} = 69^\circ 40'$ et 222 à $\theta_{\text{théorique}} = 78^\circ 20'$.

La confrontation de ces valeurs avec les positions mesurées des raies, permet d'établir une courbe de correction

$$\Delta (\sin^2 \theta) = f (\sin^2 \theta) ;$$

cette courbe est pratiquement une droite passant par $\Delta = 0$ pour $\theta = \frac{\pi}{2}$.

3°) Dépouillement des diagrammes

Le dépouillement des diagrammes s'effectue à l'aide d'une règle à coïncidence "Siemens", en verre, solidaire d'un comparateur à cadran qui rend compte des déplacements de 0,01 mm de la règle. On atteint pratiquement une précision de 0,05 mm dans la détermination de la position des raies.

On doit tenir compte des variations possibles de longueur du film ; en chambre à monochromateur, on contrôle cette longueur en impressionnant, avant la pose, une règle graduée sur le bord du film.

4°) Photométrie des clichés

Nous utilisons un microdensitomètre HUET, qui malgré sa simplicité, permet une précision acceptable.

Le récepteur est une cellule à couche d'arrêt, associée à un galvanomètre. La réponse de l'ensemble cellule-galvanomètre est sensiblement linéaire ; on détermine ainsi par simple lecture la valeur de la densité optique D, sur l'échelle logarithmique du galvanomètre.

On observe une certaine dérive de la cellule dans le temps ; on pallie cet inconvénient en irradiant la cellule pendant une heure avant de commencer les mesures et en adoptant une certaine cadence de façon à décrire chaque raie pendant le même temps.

Nous effectuons les pointés tous les 0,05 mm pour le fond continu et tous les 0,025 mm pour les pics.

Le film est exploré largement de part et d'autre de chaque raie de façon à extrapoler le fond continu avec le maximum de précision.

Nous construisons les courbes des densités optiques en fonction de l'abscisse. L'aire de chaque courbe au-dessus du fond continu est déterminée commodément à l'aide d'un planimètre ; cette aire représente l'intensité I_0 d'une raie, en échelle arbitraire.

La loi de proportionnalité se trouve vérifiée jusqu'à des densités photographiques très faibles lors d'un calibrage préalable de l'émulsion.

Pour les raies intenses qui saturent le premier film, nous avons recours à la technique des films superposés.

Enfin nous utilisons le microdensitomètre HUET pour les déterminations précises de l'angle β des mailles monocliniques en pointant la distance qui sépare les maxima d'intensités des raies hkl et $h\bar{k}l$.

5°) Corrections d'intensité

Les intensités observées $I_0(hkl)$ peuvent s'exprimer sous la forme suivante :

$$I_0(hkl) \sim F_o^2(hkl) \cdot p(hkl) \cdot \mathcal{J}(\theta) \cdot A(\theta) \cdot Lp(\theta) \cdot D(\theta)$$

Les différents termes correctifs sont (3) :

$p(hkl)$: facteur de multiplicité

$\mathcal{J}(\theta)$: rend compte de la distance variable échantillon-film

$A(\theta)$: facteur de transmission de la plaquette

$Lp(\theta)$: facteur de Lorentz-polarisation

$D(\theta)$: facteur de température

Nous notons :

α : angle aigu du faisceau incident avec le plan de l'échantillon. Il vaut environ 60°

μ : coefficient d'absorption linéaire de la plaquette d'épaisseur a

Nous déterminons directement μa au diffractomètre à compteur, en mesurant l'intensité transmise par l'échantillon placé devant le compteur à scintillation, et nous avons :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu a}$$

α' : angle de Bragg de la réflexion de $\text{CuK}\alpha_1$ sur la lame de quartz du monochromateur taillé suivant les plans (10 $\bar{1}$.1)

Nous calculons :

$$\alpha' = 13^\circ 19' 16''$$

Nous obtenons ainsi :

$$J(\theta) = \sin(2\theta + \alpha)$$

$$A(\theta) = \frac{\exp \frac{-\mu a}{\sin \alpha} - \exp \frac{-\mu a}{\sin(2\theta + \alpha)}}{-\mu a [1 / \sin \alpha - 1 / \sin(2\theta + \alpha)]}$$

$$Lp(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\alpha' \cdot \cos^2 2\theta}{\sin \theta \cdot \sin 2\theta}$$

Nous négligeons le facteur de température ; les raies utilisées situées à des angles θ faibles ($20^\circ < \theta < 35^\circ$) sont relativement peu sensibles.

De plus, dans ce domaine angulaire et compte tenu de la valeur de l'angle α , l'incidence des rayons diffractés par rapport au film s'écarte peu de la normale et nous négligeons dans une première étape la correction d'incidence oblique qui rend compte de la variation du volume de gélatine irradié.

Chapitre 3

RESULTATS

Nos préparations et nos études portent sur les composés M_5X_8 , avec $M = \text{Ti ou V}$ et $X = \text{S, Se ou Te}$. Nous avons développé spécialement l'étude structurale des composés $V_5\text{Se}_8$, $V_5\text{S}_8$ et Ti_5Se_8 .

I - ETUDE DE $V_5\text{Se}_8$ (42)

1°) Préparation et analyse chimique

Les deux traitements thermiques de deux jours chacun à 1000°C , avec broyage intermédiaire, se terminent par un refroidissement très lent ($12^\circ 5/\text{h}$). Les diagrammes de diffraction ne présentent aucune différence sensible lorsqu'on refroidit brutalement les ampoules à 600°C . Le produit se présente sous la forme d'une poudre grise, d'aspect métallique.

L'analyse chimique confirme la composition attendue. Malgré les difficultés du grillage, les différents essais indiquent une composition $V_u\text{Se}$ avec $u = 0,625 \pm 0,005$.

2°) Indexation des diagrammes de poudre

Sur le diagramme obtenu en chambre de GUINIER (figure 2A), on observe des groupes de raies intenses dont on décèle la filiation, par déformation monoclinique, à partir des raies idéales d'une pseudo-maille de type B8 ; cette maille sert de canevas dans la suite de notre travail.



Fig.2 – DIAGRAMMES EN CHAMBRE DE GUINIER; $\lambda = \text{Cu K}\alpha_1$
(A) V_5Se_8 ; (B) V_5S_8 ; (C) Ti_5Se_8 .

Aux raies de cette pseudo-maille B8, se juxtaposent de nombreuses raies, très faibles pour la plupart, dont nous réalisons l'indexation grâce à une maille agrandie, multiple de la pseudo-maille B8, et dont les paramètres a , b , c , se déduisent des paramètres a' et c' de cette dernière par les relations :

$$a \sim 2 a' \sqrt{3} \quad b \sim 2 a' \quad c \sim 2 c'$$

Le tableau 1 exprime les résultats de cette indexation. Les calculs sont délicats en raison des grandes dimensions de la maille vraie.

La qualité des diagrammes (contraste et finesse des raies) et la précision des pointés, permettent de déterminer les $\sin^2 \theta$ expérimentaux ($\sin^2 \theta$ obs) avec une grande sûreté, dans les limites d'erreurs correspondant à des écarts de pointés presque toujours inférieurs à 0,05 mm. Le tableau 1 rend compte de la confrontation des $\sin^2 \theta$ observés et des $\sin^2 \theta$ calculés pour les différentes valeurs possibles des indices hkl.

De plus, dans cette détermination de la maille vraie, les tâtonnements sont limités, compte tenu de la composition, grâce aux considérations théoriques¹ sur l'ordre des lacunes (cf. introduction).

3°) Ordre des lacunes et positions atomiques approchées

Nos schémas fondés sur le modèle B8 nous conduisent à une maille vraie qui permet d'indexer toutes les raies (tableau 1) avec des indices hkl de même parité. Il s'agit donc d'une maille monoclinique F (toutes faces centrées), non conforme aux descriptions des Tables Internationales (43), mais particulièrement commode pour décrire la structure.

Les indices $h_1 k_1 l_1$ du tableau 1 sont ceux de la maille conventionnelle C (à bases centrées). Enfin, on a indiqué (indices $h' k' l'$) la parenté de certaines raies observées avec des raies (permises ou non) de la base B8.

La représentation F nous conduit facilement à un modèle d'ordre lacunaire qui rend compte de la surstructure observée.

L'alternance le long de l'axe $\vec{c}$, de plans de cations régulièrement occupés et de plans lacunaires, ne fait pas de doute ici, étant donné l'intensité importante de la raie hkl = 002 normalement interdite en structure B8 ($h'k'l' = 00.1$).

TABLEAU 1

Diagramme de V_5Se_8 en chambre de GUINIER $\lambda(CuK\alpha) = 1,54051 \text{ \AA}$

La forme quadratique est : $10^5 \sin^2 \theta = 422 h^2 + 1224,5 k^2 + 430,37 l^2 + 19,8 hl$

Intensités : F, forte ; m, moyenne ; f, faible ; t, très.

I obs.	$10^5 \sin^2 \theta$			maille F		Maille C	pseudo maille
	obs.		cal	h k l		$h_1 k_1 l_1$	$h' k' l'$
tf	1687	±	9	1688	200	20 $\bar{1}$	
m	1721	±	9	1721	002	001	00.1
tf-	2062	±	9	2056	11 $\bar{1}$	110	
f+	2098	±	12	2096	111	11 $\bar{1}$	
tf	3319	±	12	3330	20 $\bar{2}$	200	
f-	3478	±	12	3488	202	20 $\bar{2}$	
f-	4902	±	15	4898	020	020	
f	5387	±	15	5392	311	31 $\bar{1}$	
f	5509	±	15	5511	311	31 $\bar{2}$	
tf-	5584	±	15	5579	113	11 $\bar{2}$	
f	6588	±	17	6586	220	22 $\bar{1}$	10.0
ttf(?)	6621	±	17	6619	022	021	
f	6747	±	17	6752	400	40 $\bar{2}$	10.0
m	6886	±	17	6886	004	002	00.2
F	8231	±	18	8228	22 $\bar{2}$	220	}
F	8303	±	18	8314	40 $\bar{2}$	40 $\bar{1}$	
tF	8394	±	18	8386	22 $\bar{2}$	22 $\bar{2}$	}
				8415	204	201	
m	8630	±	19	8631	402	40 $\bar{3}$	10.1
f	8713	±	19	8717	31 $\bar{3}$	310	}
				8732	204	20 $\bar{3}$	
f	9066	±	19	9073	313	31 $\bar{3}$	
tf	11638	±	21	11650	420	42 $\bar{2}$	
f	11870	±	21	11852	13 $\bar{1}$	130	}
				11892	131	13 $\bar{1}$	
tf	12091	±	22	12105	51 $\bar{1}$	51 $\bar{2}$	
f	12296	±	22	12303	511	51 $\bar{3}$	}
				12305	11 $\bar{5}$	11 $\bar{2}$	
f	12507	±	22	12505	115	11 $\bar{3}$	
F	13319	±	22	13313	224	221	}
				13321	404	400	
m	13629	±	23	13630	224	22 $\bar{3}$	}
m	13944	±	23	13955	404	404	
m	15323	±	47	15307	331	33 $\bar{2}$	}
				15350	51 $\bar{3}$	51 $\bar{1}$	
				15374	133	13 $\bar{2}$	
tf	15487	±	24	15484	31 $\bar{5}$	311	}
				15493	006	003	

00.3

TABLEAU 1 (suite)

Iobs.	$10^5 \sin^2 \theta$		maille F	maille C	pseudo-maille B8
	obs.	cal.	h k l	$h_1 k_1 l_1$	$h' k' l'$
tf	15916 $\pm$ 24	15944	513	514	
tf-	16661 $\pm$ 25	16676	602	602	
tf	16934 $\pm$ 49	16944	206	202	
f+	18519 $\pm$ 25	18513	333	330	
F	19593 $\pm$ 26	19592	040	040	} 11.0
tF	20089 $\pm$ 26	20090	620	623	
tf	21319 $\pm$ 27	{ 21280	240	241	} 11.1
		{ 21313	042	041	
tf	21572 $\pm$ 27	{ 21574	622	622	
		{ 21603	604	601	
m	21864 $\pm$ 27	21842	226	222	10.3
tf	22042 $\pm$ 27	{ 22038	515	510	} 11.1
		{ 22049	622	624	
f+	22325 $\pm$ 27	{ 22300	135	133	} 10.3
		{ 22317	226	224	
f	22609 $\pm$ 28	22596	117	113	} 10.3
f+	22718 $\pm$ 28	22720	406	405	
f-	25319 $\pm$ 28	{ 25280	335	331	
		{ 25359	713	712	
tf-	25736 $\pm$ 29	25694	317	312	} 20.0
tf(-	26372 $\pm$ 29	26344	440	442	
m	26502 $\pm$ 29	{ 26478	044	042	} 11.2
		{ 26501	624	621	
		{ 26526	317	315	
f+	27434 $\pm$ 29	27451	624	625	11.2
f+	27586 $\pm$ 29	{ 27544	008	004	} 00.4
		{ 27618	426	425	
m	27938 $\pm$ 29	27906	442	441	} 20.1
f+	28245 $\pm$ 29	28223	442	443	
f+	28426 $\pm$ 30	28412	802	803	
f+	29037 $\pm$ 30	29046	802	805	

Pour satisfaire à la composition V_5Se_8 on doit supposer que chaque plan lacunaire contient un atome de vanadium en moyenne pour trois lacunes.

On peut alors représenter l'arrangement relatif des atomes métalliques et des lacunes par les schémas des figures 1E et 3.

Sur la figure 3, les atomes de vanadium des plans (001) lacunaires sont situés aux noeuds du réseau de translation $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ils occupent les sommets et les centres des faces de la maille F, les sommets et les centres de bases de la maille C.

La figure 4 représente en projection dans le plan de base toutes les positions atomiques approchées de la maille F.

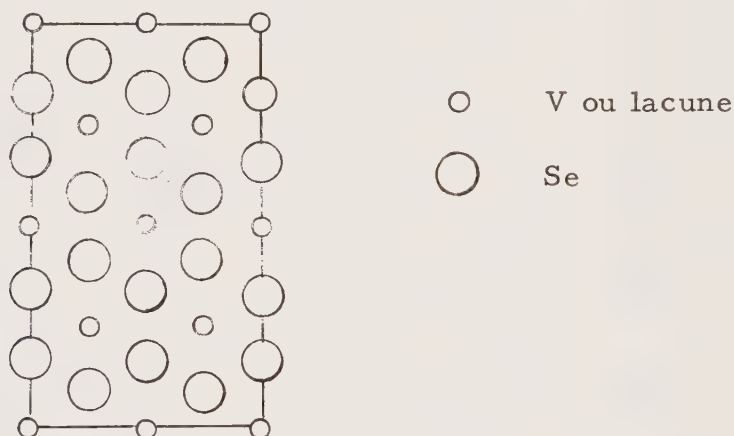


Figure 4 - Projection dans le plan de base de la maille F des positions atomiques de V_5Se_8 .

La confrontation des figures avec les positions permises dans le groupe C_{2h}^3 conduit nécessairement à la structure approchée dont le tableau 2 donne la description analytique.

Dans la description C, l'observation des raies $h_1 0 l_1$ avec l_1 impair ($20\bar{1}$, $40\bar{1}$, $20\bar{3}$) indique l'absence de plan avec glissement, ce qui détermine le groupe de Laue et conduit aux seuls groupes d'espace possibles :

$$C_2 (C_2^3), \quad Cm (C_s^3) \quad \text{et} \quad C 2/m (C_{2h}^3)$$

Nous faisons l'hypothèse d'une structure centrosymétrique.

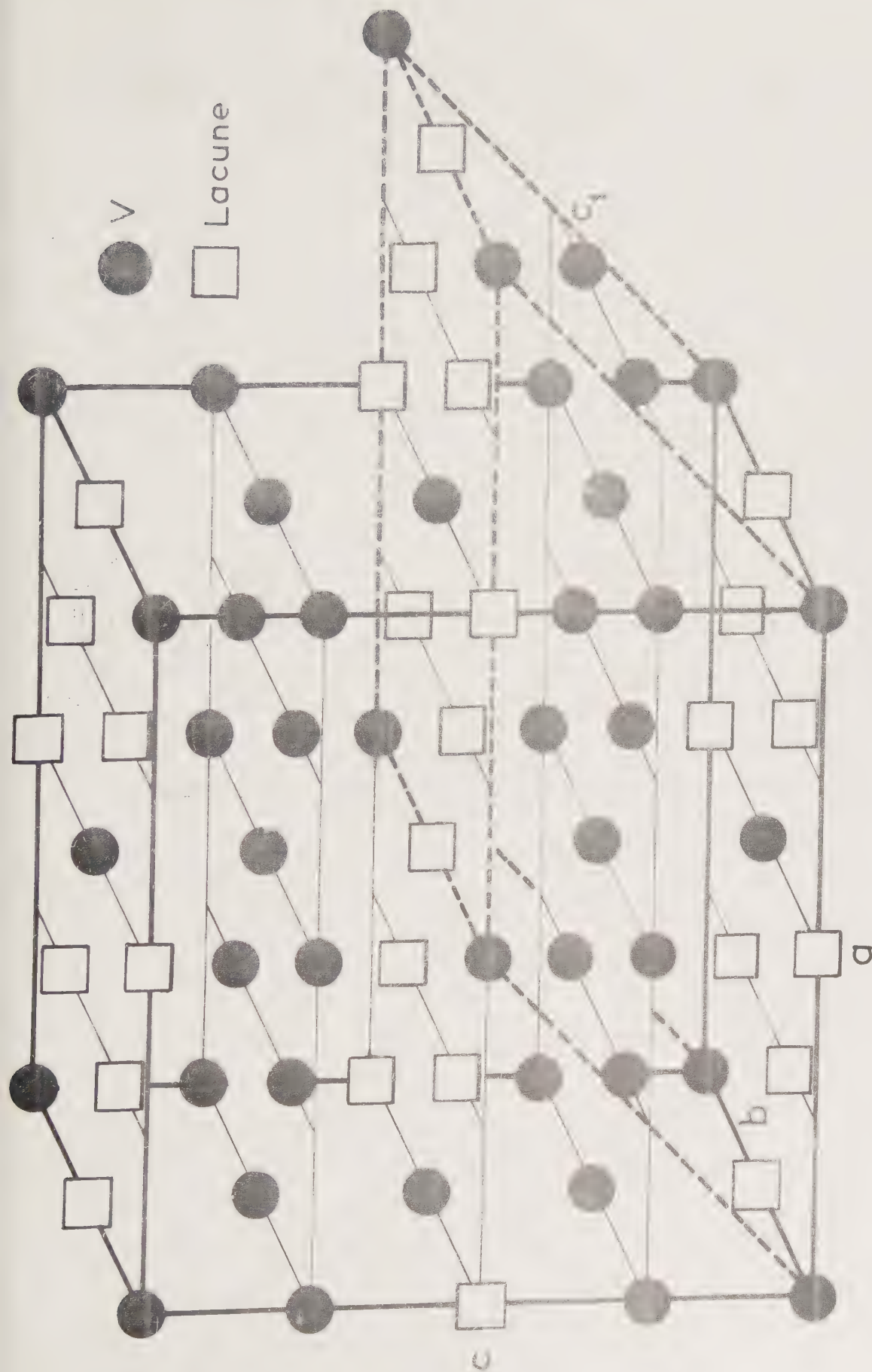


Fig. 3 - V_5X_8 (X = S, Se)

Description $F 2/m$ en trait plein, $C 2/m$ en pointillé. Les atomes X dont les plans compacts alternent avec les plans (001) de V ne sont pas représentés.

Il est commode de conserver la maille F non conventionnelle qui montre bien la parenté avec le type B8 ; le groupe d'espace s'écrit alors :

$$F \ 2/m \ (C_{2h}^3)$$

4°) Détermination précise des paramètres de maille

Les couples de raies $22\bar{4}$ et 224 , $40\bar{2}$ et 402 , $40\bar{4}$ et 404 se prêtent bien à la détermination de l'angle β , à l'aide du micro-densitomètre ; la précision obtenue est de l'ordre de la minute.

Les valeurs précises des paramètres a , b , c , sont obtenues à partir des raies aux grands angles $80\bar{6}$, 806 , $44\bar{6}$, 446 et $60\bar{8}$ et avec étalon interne d'aluminium.

Nous obtenons :

$$a = 11,86 \text{ \AA} ; b = 6,96 \text{ \AA} ; c = 11,74 \text{ \AA} ; \beta = 91^\circ 20'$$

Les paramètres de la maille C sont contenus dans le tableau 6.

5°) Positions atomiques précises

Dans l'hypothèse centrosymétrique, les positions des atomes dépendent de 10 paramètres indépendants. Le tableau 1 contient 39 raies indexées de façon unique. L'étude de leur intensité doit nous permettre dans un premier stade de calculer un facteur de confiance R, et dans un deuxième, si la valeur de R est assez faible, d'entreprendre un raffinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés.

a) Définition du facteur de confiance R

$$\text{On pose } R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_c|}$$

F_o et F_c étant respectivement les facteurs de structure observés et calculés.

TABEAU 2

Coordonnées atomiques approchées de V_5X_8 ($X = S, Se$);
Groupe $F 2/m (C_{2h}^3)$.

V_I en (4 a) 0, 0, 0

Lacunes $\left\{ \begin{array}{l} \text{" (4 b) } 0, \frac{1}{2}, 0 \\ \text{" (8 e) } \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0 \end{array} \right.$

V_{II} " (8 h) $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} (\frac{1}{4}, y, \frac{1}{4})$ $y \sim \frac{1}{4}$

V_{III} " (8 i) $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} (x, 0, z)$ $x \sim \frac{1}{2}$ $z \sim \frac{1}{4}$

X_I " (8 i) $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} (x, 0, z)$ $x \sim \frac{1}{6}$ $z \sim \frac{1}{8}$

X_{II} " (8 i) $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} (x, 0, z)$ $x \sim \frac{2}{3}$ $z \sim \frac{1}{8}$

X_{III} " (16 j) $\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix} (x, y, z; x, \bar{y}, z)$ $x \sim \frac{5}{12}$ $y \sim \frac{1}{4}$ $z \sim \frac{1}{8}$

TABLEAU 3

V_5Se_8 : Facteurs de structure observés et facteurs de structure calculés dans l'hypothèse approchée.

hkl	I_o	$I_o^{cor.}$	$F_o^{norm.}$	Fc
200	8,3	5,88	114,79	+ 77,6
002	13,5	9,71	147,50	- 232,8
11 $\bar{1}$	3,9	1,71	62,06	+ 77,2
111	7,4	3,29	85,72	+ 77,2
20 $\bar{2}$	2,0	2,89	80,47	+ 75,6
202	2,8	4,25	97,56	+ 75,2
020	2,4	5,25	108,44	+ 73,6
31 $\bar{1}$	7,7	9,35	144,70	+ 73,2
311	4,6	5,70	112,99	+ 73,0
113	1,5	1,89	65,08	+ 72,8
220	3,2	4,82	103,90	- 94,6
400	4,0	12,33	166,19	- 94,0
004	18,0	56,98	357,28	- 543,28
22 $\bar{2}$	65	124,44	528,02	+ 546,2
40 $\bar{2}$	79	306,26	828,36	- 962,8
402	23,8	95,98	463,74	+ 540,7
313	4,6	9,75	147,78	+ 69
420	2	5,55	111,52	+ 66,4
51 $\bar{1}$	3	8,69	139,54	+ 65,8
115	8,1	24,30	233,31	+ 65,4
224	33,6	110,92	498,53	+ 721,2
404	23,7	160,47	599,64	+ 718,6
513	1,5	5,85	114,50	+ 62,6
60 $\bar{2}$	1	8,16	135,19	+ 61,8
20 $\bar{6}$	0,5	4,12	96,09	+ 61,6
33 $\bar{3}$	5,8	26,38	243,11	+ 60,4
040	54,4	524,98	1084,54	+ 1040,4
620	100	494,60	1052,73	+ 1033,6
11 $\bar{7}$	8,2	45,63	319,75	+ 57,4
406	6,9	77,12	415,69	- 792,1
31 $\bar{7}$	1	6,27	118,53	+ 55,2
624	8,5	56,58	356,05	- 412,2
44 $\bar{2}$	21,3	144,03	568,07	- 750,6
442	12,8	87,38	442,49	+ 425,8
80 $\bar{2}$	9,4	129,06	537,72	+ 425
802	11,9	166,65	611,05	- 741,9
731	2,4	18,25	202,21	+ 51,6
028	2,2	16,85	194,31	+ 51,4
444	8	61,8	372,10	+ 580,8

b) Facteurs de structure calculés Fc

La description des positions atomiques dans le groupe d'espace $F 2/m$ conduit à l'expression suivante du facteur de structure :

$$F(hkl) = 4 V \left[1 + 2 \cos 2\pi \left(\frac{h+1}{4} + k y_1 \right) + 2 \cos 2\pi (h x_2 + l z_2) \right] \\ + 8 Se \left[\cos 2\pi (h x_3 + l z_3) + \cos 2\pi (h x_4 + l z_4) \right. \\ \left. + \cos 2\pi (h x_5 + k y_5 + l z_5) + \cos 2\pi (h x_5 - k y_5 + l z_5) \right]$$

en posant : $V = f_{V^{3+}}$ et $Se = f_{Se^{2-}}$

Nous faisons pour le vanadium l'hypothèse approchée d'un état d'ionisation moyen V^{3+} . Nous utilisons les valeurs des facteurs de diffusion atomique fournies par les Tables Internationales (43) pour V^{3+} et Se^{2-} et calculées par la méthode de THOMAS-FERMI-DIRAC. Nous construisons les courbes :

$$f_{V^{3+}} = f(\sin^2 \Theta) \text{ et } f_{Se^{2-}} = f(\sin^2 \Theta)$$

Nous effectuons un premier calcul de facteurs de structure en utilisant les paramètres approchés du tableau 2.

c) Facteurs de structure observés Fo

Les $|Fo|^2$ sont proportionnels aux intensités observées $Io^{cor.}$ obtenues à partir des valeurs brutes Io , par les corrections indiquées au chapitre 2.

Pour être comparées aux valeurs Fc , les valeurs $|Fo| = Io^{cor.}$ sont normalisées de sorte que :

$$\sum |Fo^{norm.}| = \sum |Fc|$$

Le tableau 3 résume ces calculs.

d) Confrontation des valeurs Fc et Fo

Le facteur de confiance calculé est :

$$R_1 = 0,30$$

tout à fait compatible avec notre hypothèse de groupe d'espace.

Nous pouvons maintenant entreprendre un raffinement des positions atomiques.

Le nombre de données expérimentales (39 raies) dont nous disposons, relativement faible au regard du nombre de paramètres indépendants, est compensé par la bonne précision que permet la qualité des clichés. D'autre part, pour tenir compte de l'importance du rôle des raies de surstructure on doit conduire ce raffinement à partir de la confrontation des facteurs de structure et non des intensités ; on valorise ainsi les raies faibles.

Le calcul, en cours, est effectué à Grenoble par Monsieur BASSI, à l'aide d'un ordinateur électronique IBM.

6°) Domaine d'homogénéité

D'après nos premières observations, le composé V_5Se_8 caractérise une phase dont le domaine d'homogénéité à température ambiante est sensiblement compris entre $V_{0,64}Se$ et $V_{0,61}Se$.

7°) Comparaisons avec les données de la littérature

Cette phase V_5Se_8 appartient, comme V_3Se_4 , à la "phase β " décrite par HOSCHEK et KLEMM, qui s'avère ainsi la réunion de deux phases distinctes au moins.

II - ETUDE DE V_5S_8 (42)

1°) Préparation

La préparation de V_5S_8 est conduite comme celle de V_5Se_8 , la température étant limitée à 800°C. Le produit en poudre obtenu a le même aspect que V_5Se_8 .

2°) Etude structurale

Le diagramme en chambre de GUINIER (fig. 2B) ressemble étroitement à celui de V_5Se_8 et l'indexation est réalisée avec une maille du même type. L'analogie des indices et dans une très large mesure, celle des intensités relatives (tableau 4) conduit facilement au même modèle structural : les positions atomiques approchées du tableau 2 sont encore valables.

Comme pour V_5Se_8 , le raffinement, en cours, des positions atomiques doit nous permettre de vérifier l'hypothèse centrosymétrique.

Les paramètres de la maille F sont :

$a = 11,37 \text{ \AA}$; $b = 6,65 \text{ \AA}$; $c = 11,29 \text{ \AA}$; $\beta = 91^\circ 31'$
Les paramètres de la maille C sont contenus dans le tableau 6.

TABLEAU 4

Diagramme de V_5S_8 en chambre de GUINIER. λ (CuK α_1) = 1,54051 Å

La forme quadratique est :

$$10^5 \sin^2 \theta = 459 h^2 + 1342 k^2 + 466 l^2 + 24,5 hl$$

Iobs.	$10^5 \sin^2 \theta$		maille F	maille C	pseudo-maille B8
	obs.	cal.	h k l	$h_1 k_1 l_1$	h' k' l'
tf-	1842 ± 9	1837	200	20 $\bar{1}$	
m	1868 ± 9	1864	002	001	00.1
m	2292 ± 10	2292	111	11 $\bar{1}$	
tf	3602 ± 12	3603	20 $\bar{2}$	200	
tf-	3783 ± 13	3799	202	20 $\bar{2}$	
f	5373 ± 15	5368	020	020	
f	5865 ± 15	5868	31 $\bar{1}$	31 $\bar{1}$	
f	5912 ± 16	5922	11 $\bar{3}$	111	
m	7198 ± 17	7205	220	22 $\bar{1}$	} 10.0
f	7341 ± 17	7348	400	40 $\bar{2}$	
m+	9006 ± 18	8971	22 $\bar{2}$	220	} 10.1
		9016	40 $\bar{2}$	40 $\bar{1}$	
F	9164 ± 19	9167	222	22 $\bar{2}$	
f-	9438 ± 19	9408	402	40 $\bar{3}$	
		9448	31 $\bar{3}$	310	
f-	9882 ± 19	9889	313	31 $\bar{3}$	
f-	12712 ± 22	12716	420	42 $\bar{2}$	
f+	12966 ± 23	12979	13 $\bar{1}$	130	
ttf-	13163 ± 23	13166	51 $\bar{1}$	51 $\bar{2}$	
f+	13386 ± 23	13411	511	51 $\bar{3}$	
tf	13579 ± 23	13573	115	11 $\bar{3}$	
f+	14406 ± 23	14412	40 $\bar{4}$	400	} 10.2
f+	14465 ± 23	14465	22 $\bar{4}$	221	
m	14839 ± 23	14857	224	22 $\bar{3}$	
f+	15177 ± 24	15196	404	40 $\bar{4}$	
f-	16616 ± 24	16604	33 $\bar{1}$	33 $\bar{1}$	
		16650	51 $\bar{3}$	51 $\bar{1}$	
		16751	331	33 $\bar{2}$	
f+	16764 ± 25	16758	31 $\bar{5}$	311	
		16776	006	003	00.3

TABLEAU 4 (suite)

I obs.	$10^5 \sin^2 \theta$		maille F	maille C	pseudo-maille B8
	obs.	cal.	h k l	$h_1 k_1 l_1$	$h' k' l'$
tff-	18099 $\pm$ 25	18103	60 $\bar{2}$	60 $\bar{2}$	
f	20162 $\pm$ 26	20184	33 $\bar{3}$	330	
m+	21470 $\pm$ 26	21472	040	040	} 11.0
F	21901 $\pm$ 27	21901	620	62 $\bar{3}$	
f-	23291 $\pm$ 28	{ 23309 23336	240	24 $\bar{1}$	} 11.1
f-	23464 $\pm$ 28		042	041	
f+	23664 $\pm$ 28	23471	62 $\bar{2}$	62 $\bar{2}$	10.3
tf	24059 $\pm$ 28	{ 24059 24064	22 $\bar{6}$	222	11.1
f	24485 $\pm$ 29		622	62 $\bar{4}$	
f	24728 $\pm$ 29	{ 24464 24483	13 $\bar{5}$	132	
tff	27505 $\pm$ 30		11 $\bar{7}$	113	
tff-	28222 $\pm$ 30	{ 24712 27494	711	71 $\bar{4}$	10.3
tff	28835 $\pm$ 30		406	40 $\bar{5}$	
tf-	29400 $\pm$ 32	{ 27525 28229	33 $\bar{5}$	331	
f+	29824 $\pm$ 30		71 $\bar{3}$	71 $\bar{2}$	
m	30504 $\pm$ 30	{ 28820 28823	335	33 $\bar{4}$	20.0
f	30896 $\pm$ 30		440	44 $\bar{2}$	
m	31692 $\pm$ 32		317	31 $\bar{5}$	
			800	80 $\bar{4}$	20.0
			008	004	00.4
			44 $\bar{2}$	44 $\bar{1}$	} 20.1
			442	44 $\bar{3}$	
			802	80 $\bar{5}$	

III - ETUDE DE Ti_5Se_8 (44)

1°) Préparation

Nous avons rencontré de nombreuses difficultés pour préparer Ti_5Se_8 . Un traitement thermique à 1000°C conduit à un produit dont le diagramme révèle une maille B8 sans raies de surstructure.

Nous avons réalisé accidentellement la synthèse par réaction brutale, en chauffant, pour le sceller, un tube de silice contenant le mélange des éléments dans les proportions calculées : la température assez basse du chauffage avait suffi pour amorcer la réaction violemment exothermique.

Le diagramme du produit formé révèle une déformation monoclinique et présente de nombreuses raies faibles.

Une nouvelle préparation de ce composé par un traitement thermique limité à 800°C et suivi d'un refroidissement très lent ($12^\circ 5/\text{h}$) confirme nos premières observations. Au contraire, un second traitement thermique à 1000°C conduit de façon irréversible à la variété B8 déjà obtenue.

A l'issue de la mise au point de la préparation de ces composés, nous avons eu connaissance des travaux de GRØNVOLD et LANGMHYR (39) et de BERNUSSET (40) qui ont observé les mêmes phénomènes.

L'aspect physique des deux variétés est d'ailleurs nettement différent : la variété B8 (1000°C) se présente sous forme de belles paillettes violettes ; la variété monoclinique est une poudre grise et terne.

2°) Etude structurale

Là encore, comme pour V_5S_8 , la ressemblance flagrante du diagramme en chambre de GUINIER (fig. 2C) avec celui de V_5Se_8 facilite son indexation (tableau 5) à l'aide d'une maille analogue, dont les paramètres sont réunis dans le tableau 6, et permet d'établir complètement l'isotypie de ce composé avec les deux précédents.

Les positions atomiques sont encore celles du tableau 2 à condition de remplacer V par Ti et X par Se. Ici encore nous partons de l'hypothèse de symétrie maximum (groupe C_{2h}^3) pour effectuer un raffinement des positions atomiques.

TABLEAU 5

Diagramme de Ti_5Se_8 en chambre de GUINIER . $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1,54051 \text{ \AA}$

La forme quadratique est :

$$10^5 \sin^2 \theta = 386,5 h^2 + 1147 k^2 + 415,5 l^2 + 8,4 hl$$

Iobs.	$10^5 \sin^2 \theta$		maille F	maille C	pseudo-maille B8
	obs.	cal.	h k l	$h_1 k_1 l_1$	h' k' l'
tf	1545 $\pm$ 9	1546	200	20 $\bar{1}$	
m	1662 $\pm$ 9	1662	002	001	00.1
f+	1951 $\pm$ 9	{ 1939	11 $\bar{1}$	110	
		1956	111	11 $\bar{1}$	
f-	3164 $\pm$ 12	3175	20 $\bar{2}$	200	
f-	3230 $\pm$ 12	3242	202	20 $\bar{2}$	
f-	4590 $\pm$ 14	4589	020	020	
f	5009 $\pm$ 15	5015	31 $\bar{1}$	31 $\bar{1}$	
f	5028 $\pm$ 15	5065	311	31 $\bar{2}$	
f-	5243 $\pm$ 15	5247	11 $\bar{3}$	111	
f-	5282 $\pm$ 15	5297	113	11 $\bar{2}$	
f	6134 $\pm$ 16	6135	220	22 $\bar{1}$	} 10.0
f	6166 $\pm$ 16	6184	400	40 $\bar{2}$	
m+	6649 $\pm$ 17	6648	004	002	00.2
tF	7766 $\pm$ 18	{ 7764	22 $\bar{2}$	220	} 10..1
		7779	40 $\bar{2}$	40 $\bar{1}$	
ttF	7850 $\pm$ 18	7831	222	22 $\bar{2}$	
f+	7920 $\pm$ 18	7913	402	40 $\bar{3}$	
f-	8275 $\pm$ 18	{ 8261	204	20 $\bar{3}$	
		8289	31 $\bar{3}$	310	
tf	8430 $\pm$ 18	8440	313	31 $\bar{3}$	
f-	10763 $\pm$ 21	10773	420	42 $\bar{2}$	
f	11127 $\pm$ 21	{ 11117	13 $\bar{1}$	130	
		11134	131	13 $\bar{1}$	
f	11245 $\pm$ 21	{ 11237	024	022	
		11266	511	51 $\bar{3}$	
f	11963 $\pm$ 22	11962	115	11 $\bar{3}$	
tF	12716 $\pm$ 22	{ 12697	404	400	} 10.2
		12716	224	221	
F	12847 $\pm$ 22	12850	224	22 $\bar{3}$	
F	12966 $\pm$ 23	12966	404	404	

TABLEAU 5 (suite)

I obs.	$10^5 \sin^2 \theta$		maille F	maille C	pseudo-maille B8
	obs.	cal.	h k l	$h_l k_l l_l$	$h' k' l'$
f+	14245 $\pm$ 23	14243	331	$33\bar{2}$	
f-	14424 $\pm$ 23	{ 14422 14425	$51\bar{3}$ $13\bar{3}$	$51\bar{1}$ 131	
f-	14460 $\pm$ 23	14475	133	$13\bar{2}$	
f+	14970 $\pm$ 24	14958	006	003	00.3
tff	17488 $\pm$ 25	17467	$33\bar{3}$	330	
tF	18367 $\pm$ 26	18356	040	040	} 11.0
tF	18519 $\pm$ 25	18503	620	$62\bar{3}$	
tff	19552 $\pm$ 26	19547	026	023	
f	20057 $\pm$ 27	{ 20018 20064	042 $62\bar{2}$	041 $62\bar{2}$	} 11.1
F	21004 $\pm$ 27	{ 20986 20992	$51\bar{5}$ $22\bar{6}$	510 222	
m	21196 $\pm$ 27	21194	226	$22\bar{4}$	} 10.3
m	21346 $\pm$ 27	21344	406	$40\bar{5}$	
tff	21858 $\pm$ 27	21834	$11\bar{7}$	113	
tff	24548 $\pm$ 29	24540	440	$44\bar{2}$	20.0
f+	24938 $\pm$ 29	24949	$62\bar{4}$	$62\bar{1}$	} 11.2
f+	25023 $\pm$ 29	25004	044	042	
f	25352 $\pm$ 29	25353	$62\bar{4}$	$62\bar{5}$	
F	26136 $\pm$ 29	26135	$44\bar{2}$	$44\bar{1}$	} 20.1
f	26274 $\pm$ 30	{ 26263 26269	$80\bar{2}$ 442	$80\bar{3}$ $44\bar{3}$	
f+	26476 $\pm$ 29	{ 26483 26532	$24\bar{4}$ 802	241 $80\bar{5}$	20.1

TABLEAU 6

Paramètres des mailles F ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$) et C ($\vec{a}_1 = -\vec{a}$, $\vec{b}_1 = -\vec{b}$, $\vec{c}_1 = \frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}$)

de V_5S_8 , V_5Se_8 et Ti_5Se_8

	V_5S_8	V_5Se_8	Ti_5Se_8
Maille F $\left\{ \begin{array}{l} a (\sim 2 a' / 3) \\ b (\sim 2 a') \\ c (\sim 2 c') \\ \beta \end{array} \right.$	$11,37 \text{ \AA}$ $6,65 \text{ \AA}$ $11,29 \text{ \AA}$ $91^\circ 31'$	$11,86 \text{ \AA}$ $6,96 \text{ \AA}$ $11,74 \text{ \AA}$ $91^\circ 20'$	$12,39 \text{ \AA}$ $7,19 \text{ \AA}$ $11,95 \text{ \AA}$ $90^\circ 36'$
Maille C $\left\{ \begin{array}{l} a_1 = a \\ b_1 = b \\ c_1 \\ \beta_1 \end{array} \right.$	$7,90 \text{ \AA}$ $134^\circ 27'$	$8,25 \text{ \AA}$ $134^\circ 38'$	$8,56 \text{ \AA}$ $135^\circ 45'$

IV - AUTRES COMPOSES M_5X_8

Les résultats précédents nous invitent à l'examen d'autres composés M_5X_8 possibles. Nous avons tenté la préparation et l'étude des composés V_5Te_8 , Ti_5Te_8 et Ti_5S_8 .

1°) V_5Te_8

De nombreux traitements thermiques à des températures variables, suivis soit de refroidissements très lents ($12^\circ 5/h$) soit de trempes à l'air ou dans l'eau glacée à différentes températures, n'ont jusqu'ici conduit qu'à des produits très mal cristallisés. Les diagrammes en chambre de GUINIER révèlent tous une déformation monoclinique. De plus, quelques raies faibles semblent traduire un ordre partiel des lacunes dans certaines conditions thermiques que nous n'avons pu encore préciser. Nous avons tenté la préparation d'un monocristal par la méthode de transport en phase vapeur (l'agent de transport utilisé est l'iode), à partir d'un composé " V_5Te_8 " en poudre. Nous avons obtenu en fait un dépôt, à $800^\circ C$, de cristaux d'une phase plus riche en tellure alors que la partie non transportée (à $1000^\circ C$), appauvrie en tellure, se range dans le domaine homogène de la phase V_3Te_4 .

2°) Ti_5Te_8

Les traitements thermiques variés ont permis seulement pour ce composé, la mise en évidence d'une maille B8.

3°) Ti_5S_8

La complexité du système Ti-S se manifeste ici par l'obtention d'un composé dont la structure, difficilement reproductible, dépend étroitement des traitements thermiques. Les raies de sur-structure observées n'ont pu jusqu'à présent être reliées à un ordre lacunaire bien défini.

RESUME ET CONCLUSION

La diffraction des rayons X, et particulièrement la mise en oeuvre de la chambre de GUINIER dans des conditions maxima de précision, nous ont permis une étude structurale détaillée de V_5Se_8 , V_5S_8 et Ti_5Se_8 .

La structure commune à ces trois composés constitue un type nouveau d'ordre lacunaire, dérivant d'une pseudo-maille du type B8, hexagonal, de paramètres a' et c' . La description à l'aide d'une maille monoclinique F, non conventionnelle, montre bien la parenté avec le type B8. La déformation $\beta - \frac{\sqrt{3}}{2}$ reste faible et les paramètres a , b , c , sont tels que :

$$a \sim 2 a' \sqrt{3} \quad ; \quad b \sim 2 a' \quad ; \quad c \sim 2 c'$$

Cette structure étaye indirectement le modèle analogue, hypothétique, proposé par CHEVRETON pour Cr_5Te_8 (3) et vérifie la règle de BERTAUT concernant l'ordre des lacunes dans les composés ioniques (1).

En désignant par $M_4 (\square_3 M) X_8$ la formule commune à ces trois composés $M_5 X_8$, la parenthèse indiquant l'occupation des plans lacunaires, nous mettons en évidence une relation avec la structure de $Cr_7Se_8 = Cr_4 (Cr_3 \square) Se_8$ (3). En effet, dans les plans (001) lacunaires de ces deux types de composés, lacunes et atomes sont simplement interchangés.

Le raffinement des positions atomiques que nous avons entrepris doit nous permettre de vérifier l'hypothèse centrosymétrique formulée.

Chacun des composés décrits caractérise une phase dont le domaine homogène est relativement étroit.

De plus, nos observations, comme les études générales déjà publiées sur les sulfures (30) et sélénures (21) (24) de vanadium, et sur les sélénures de titane (36) (37) (39) laissent prévoir d'autres types d'ordres lacunaires dans ces trois systèmes.

C'est dans cette perspective en particulier que nous devons orienter nos investigations. Nous pouvons espérer en outre mettre en évidence d'autres structures M_5X_8 parmi les chalcogénures des métaux de transition.

Enfin, à température suffisamment basse, des ordres magnétiques viennent encore se greffer sur ces structures lacunaires ordonnées, comme en témoigne le maximum de susceptibilité magnétique particulièrement sensible à 90° K, mis récemment en évidence sur $VSe_{1,60}$ (24).

Notre travail doit alors se compléter par des mesures de susceptibilité magnétique et par des études de diffraction neutronique, en collaboration avec le Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal et le Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BERTAUT E.F. - Acta cryst., 6 (1953), p. 557
- (2) NEEL L. - dans "Advances in materials research in the NATO Nations".
Pergamon Press (1963)
- (3) CHEVRETON M. - Thèse, Lyon (1964)
- (4) CHEVRETON M., BERTAUT E.F. , - C.R. Acad. Sci , 253 (1961),p. 145
- (5) BERTAUT E.F. , ROULT G., ALEONARD R. , PAUTHENET R., CHEVRETON M., JANSEN R., - Journal de Physique, 25 (1964), p. 582
- (6) CHEVRETON M., MURAT M., EYRAUD C. , BERTAUT E.F. , - Journal de Physique, 24 (1963), p. 443
- (7) JELLINEK F. - Acta cryst , 10 (1957), p. 620
- (8) OKASAKI A.,HIRAKAWA K. - J. Phys. Soc. Japan, 11 (1956), p. 930
- (9) GRØNVOLD F., HABERG D., HARALDSEN H. - Acta chem. Scand., 12 (1958), p. 971
- (10) BOHM F., GRØNVOLD F., HARALDSEN H. , PRYDZ H. - Acta Chem. Scand., 9 (1955), p. 1510
- (11) GRØNVOLD F., JACOBSEN E. - Acta Chem. Scand., 10 (1956), p. 1440
- (12) HILLER J., WEGENER W. - Neues Jb. mineral. Abh. Dtsch., 94 (1960), p. 1147
- (13) NOWOTNY H., SCHUBERT K. - Z. Metallkunde, 37 (1946), p. 23
- (14) CHEVRETON M., SAPET A. - A paraître
- (15) CHEVRETON M., BERODIAS G. - A paraître
- (16) CHEVRETON M., BERTAUT E.F., JELLINEK F. - Acta Cryst., 16 (1963), p. 431
- (17) OKASAKI A. - J. Phys. Soc. Japan, 16 (1961), p. 1162
- (18) DURIF A., BERTAUT F., PAUTHENET R. - Acta Cryst, 13 (1961), p. 1015
- (19) JOUBERT J.C., DURIF A. - C.R. Acad. Sci., 256 (1963), p. 4403
- (20) JOUBERT J.C., DURIF A. - Bull. Soc. franç. miner. crist., 87 (1964) p. 47
- (21) HOSCHEK E. , KLEMM W. - Z. anorg. chem , 242 (1939), p. 49
- (22) TSUBOKAWA I. - J. Phys. Soc. Japan, 14 (1959), p. 196
- (23) CHEVRETON M., BERTAUT E.F. - C.R. Acad. sci , 255 (1962). p. 1275
- (24) RØST E., GJERTSEN L. - Z. anorg. chem. , 328 (1964), p. 299
- (25) GRØNVOLD F., KJEKSHUS A., RAAUM F. - Acta cryst., 14 (1961), p. 930
- (26) BILTZ W., KOCHER A. - Z. anorg. chem. , 241 (1939), p. 324
- (27) GAUDEFROY G. - C.R. Acad. Sci , 237 (1953), p. 1705
- (28) TUDO J., TRIDOT G. - C.R. Acad. Sci , 257 (1963), p. 3602
- (29) HAHN H., DE LORENT C. - Angew. chem., 68 (1956), p. 523
- (30) JELLINEK F. - Arkiv för Kemi, 36 (1963), p. 447
- (31) PEDERSEN B. - cité par JELLINEK (30)
- (32) PEDERSEN B., GRØNVOLD F. - Acta Cryst. , 12 (1959), p. 1022

BIBLIOGRAPHIE (Suite)

- (33) BUISINE A., TRIDOT G. - Bull. Soc. Chim., 6 (1961), p. 1158 et 1163 ;
7 (1961), p. 1383
- (34) FRANZEN H., WESTMAN S. - Acta chem. Scand., 17 (1963)
- (35) OFTEDAL I. - Z. physik Chem., 134 (1928), p. 301
- (36) EHRLICH P. - Z. anorg. Chem., 260 (1949), p. 1
- (37) HAHN H., NESS P. - Z. anorg. Chem., 260 (1949), p. 1
- (38) Mc TAGGART F., WADSLEY A. - Austral. J. Chem., 2 (1958), p. 445
- (39) GRONVOLD F., LANGMHYR F.J. - Acta chem. Scand., 15 (1961), p. 1949
- (40) BERNUSSET P. - C.R. Acad. Sci., 257 (1963), p. 2840
- (41) GUINIER A. - Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod 1956
- (42) BRUNIE S., CHEVRETON M. - C.R. Acad. Sci., 258 (1964), p. 5847
- (43) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRISTALLOGRAPHY, Kinoch Press,
Birmingham, 1952
- (44) CHEVRETON M., BRUNIE S. - Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 87 (1964),
p. 277

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	11
Principaux types d'ordres lacunaires greffés sur la structure B8	13
<u>CHAPITRE 1</u> - Historique des travaux sur les systèmes V-Se, V-S et TiSe	19
I - Système V-Se	19
II - Système V-S	20
III - Système Ti-Se	22
<u>CHAPITRE 2</u> - Techniques expérimentales	25
I - Préparation des composés	25
1°) Généralités	25
2°) Technique du film de carbone	25
3°) Traitements thermiques ...	26
II - Analyse chimique	27
III - Etude aux rayons X	27
1°) Chambre de GUINIER	27
2°) Méthode DEBYE-SCHERRER	28
3°) Dépouillement des diagrammes	29
4°) Photométrie des clichés	29
5°) Corrections d'intensités	30
<u>CHAPITRE 3</u> - Résultats	32
I - Etude de V_5Se_8	32
1°) Préparation et analyse chimique	32
2°) Indexation des diagrammes de poudre	32
3°) Ordre des lacunes et positions atomiques approchées	35

4°) Détermination précise des paramètres de maille	40
5°) Positions atomiques précises	40
a) facteur de confiance R	40
b) facteurs de structure calculés Fc	42
c) facteurs de structure observés Fo	42
d) confrontation des valeurs Fc et Fo	42
6°) Domaine d'homogénéité	44
7°) Comparaisons avec les données de la littérature	44
II- Etude de V_5S_8	44
1°) Préparation	44
2°) Etude structurale	44
III - Etude de Ti_5Se_8	47
1°) Préparation	47
2°) Etude structurale	47
IV - Autres composés M_5X_8	51
1°) V_5Te_8	51
2°) Ti_5Te_8	51
3°) Ti_5S_8	51
RESUME et CONCLUSION	53
BIBLIOGRAPHIE	55

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu :

Les Membres du Jury

C. EYRAUD

S. TEICHNER

E. F. BERTAUT

M. CHEVRETON

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 28 Octobre 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

